

INK COMPOSITION FOR INK JET RECORDING AND PROCESS FOR DIRECTLY PRODUCING MACHINE PLATE

Patent number: JP11256085
Publication date: 1999-09-21
Inventor: GOTO AKIHIKO; OSADA NOBUTAKA; SEKINE TOMOKO; KANEKO TETSUYA; MURAKAMI KAKU.
Applicant: RICOH CO LTD
Classification:
- **International:** C09D11/00; B41C1/10; B41J2/01; B41J2/015; B41M5/00; B41N1/08
- **European:**
Application number: JP19980080444 19980312
Priority number(s):

Abstract of JP11256085

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a machine plate which does not cause the degradation in resolution due to blurring excellent in plate wear by depositing liq. drops formed by thermally melting an ink compsn. which is solid at normal temp. least contains a thermally meltable vehicle material, a photopolymerizable compsn., a photopolymn. initiator, and a sensitizer on the surface of an original plate for lithographic printing to form a printing area and then curing the printing area by the irradiation with light.

SOLUTION: A machine plate is produced by thermally melting an ink compsn. which is solid at normal temp. and contains a thermally meltable vehicle material pref. having an m.p. of 50-120 deg.C (e.g. cholesterol stearate), a photopolymerizable compsn. pref. at least containing an ethylenically unsaturated compd. having an organosilyl group, a photopolymn. initiator (pref. a thioxarane deriv.), and a sensitizer (pref. a tert. amine) to form liq. drops in the molten state, depositing the liq. drops on the surface of an original plate for lithographic printing pref. made of aluminum pref. subjected to hydrophilizing and water retention treatment to form a printing area, and curing the printing area by the irradiation with light.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256085

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 9 D 11/00
B 4 1 C 1/10
B 4 1 J 2/01
2/015
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00
B 4 1 C 1/10
B 4 1 M 5/00
B 4 1 N 1/08
B 4 1 J 3/04

E

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-80444

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月12日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 後藤 明彦

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 長田 延崇

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 関根 朋子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物及び、これを用いるダイレクト製版方法

(57) 【要約】

【課題】 室温付近で固体の熱溶融性インクを用いたときの耐刷性が低いという問題点を解消し、実用に十分なインクジェット記録用インク組成物、およびこれを用いた平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 紫外線カット下で所定の混合物を溶融攪拌し、熱時処理を行い、ホットメルトインク組成物を得た。平版用原版には砂目立て処理、陽極酸化処理を行い親水化したアルミニウム板を用いた。公知のインクジェット・プリンターのヘッドを加熱し、上記インクをヘッドに充填してこの平版用原版表面に印字を行った。このときの溶融インクの吐出性は良好であった。ついでこの画像に紫外線照射した。得られたオフセット印刷版を用い、オフセット印刷機で印刷したところ、上記平版はインクの着肉性に優れ、得られた印刷物は網点再現性が良好で、約1万枚の印刷後も印刷画像の乱れはまったく生じなかった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも熱溶解性ビヒクル材料、光重合組成物、光重合開始剤、増感剤を含有する常温で固体のインク組成物を熱溶解し、熱溶解状態で液滴を作り、該液滴を平版印刷用原版表面に付着させて画線部を形成し、次いで該画線部を光照射して硬化させ刷版とすることを特徴とする、インクジェット記録を用いたダイレクト製版方法。

【請求項2】 前記平版印刷用原版表面が、親水、保水処理が施されたアルミニウムからなることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録を用いたダイレクト製版方法。

【請求項3】 前記平版印刷用原版が少なくとも酸化亜鉛あるいは酸化チタンを分散した樹脂層を表層とした原版であって、画線部を硬化した後に、該原版をエッチング処理により親水化して製版することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録を用いたダイレクト製版方法。

【請求項4】 前記平版印刷用原版が少なくともシリコンゴム表層を有し、水なし平版印刷に用いることを可能ならしめたことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録を用いたダイレクト製版方法。

【請求項5】 少なくとも熱溶解性ビヒクル材料、光重合組成物、光重合開始剤、増感剤を含有し、常温で固体であることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

【請求項6】 前記光重合開始剤がチオキサントン誘導体からなり、前記増感剤が3級アミンであることを特徴とする請求項5記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項7】 前記熱溶解性ビヒクル材料の融点が50～120℃であることを特徴とする請求項5記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項8】 前記光重合組成物の含有量が20～90重量%であることを特徴とする請求項5記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項9】 前記光重合組成物が少なくとも有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物を含むことを特徴とする請求項5記載のインクジェット記録用インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平版印刷版の製造方法及びインク組成物に関し、特に、コンピュータやファクシミリなどから出力されるデジタル情報から、ネガまたはポジ画像を有するフィルムを介することなく直接平版印刷版を製造することが可能な、インクジェット方式を用いるダイレクト製版方法および、これに用いるインク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年のコンピュータ技術の進歩によって、印刷分野における情報のデジタル化が急速に進み、コンピュータなどから出力されるデジタル情報から、製版用フィルムを用いることなく平版印刷版を製造し得るダイレクト製版方法が着目されている。

【0003】 このようなダイレクト製版方法としては、(1) レーザー露光と電子写真法を組み合わせ、印刷インキ受容性のトナー像を形成する方法、(2) 感熱溶融転写方式により印刷インキ受容性の画線部を形成する方法、(3) インクジェット方式により印刷インキ受容性の画線部を形成する方法等が提案されている。

【0004】 上記(1)の方法は実用化されている方式ではあるが、電子写真方式を用いるため、少なくとも帯電・露光・現像の工程を必要とする。このため装置が複雑で、製版品質を安定に得るには定期的なメンテナンスを必要とする。また、乾式現像を採用した場合は、非画線部へのトナーの付着や飛散のために印刷品質が十分とはいえない。一方、湿式現像を採用する場合には、乾式トナーに比べて微小なトナー粒子を使用するために、解像度の優れた平版印刷版を作製できるが、液体現像剤の担体液としてイソパラフィン系炭化水素を使用するため、環境への負荷が大きいという問題を抱えているので好ましいとはいえない。

【0005】 上記(2)の方法はPET等の支持体上に熱溶融物質および顔料等からなる転写層を設けた転写シートと、紙等の被転写体を重ね合わせ、転写シート側から感熱ヘッド等で画像データに対応した加熱を行い、転写層を被転写体に部分的に転写する感熱溶融転写方式を製版に利用するものである。この方式は乾式で処理でき、工程が簡単であるため装置が小型になり、メンテナンスも不要であることから、プリンターの用途で広く用いられている。また、感熱ヘッドの高密度化への進歩は著しく、印刷版としても使用できるレベルになりつつある。

【0006】 しかしながら、感熱溶融転写方式により親水性基板上に画像を転写したのみでは、実用的な平版印刷版とはならない。現状の転写層はワックスを主たるバインダーにしており、印刷版としては、強度が不足しており耐刷性に劣るためである。

【0007】 上記(3)の方法は、インクジェット方式により支持体上に直接画線部または非画線部を形成することにより印刷版を作製する方法である。インクジェット方式は、複雑な光学系を必要としないので構造が簡単である。したがって、この製版システムでは、装置を単純化することが可能であり、メンテナンスも不要であることから、製版コストを大幅に下げることが期待でき、過去に、いくつかのシステムが提案されてきている。

【0008】 インクジェット方式により支持体上に直接画線部または非画線部を形成することにより印刷版を作製する方法の例として、特開昭51-84303公報お

よび特開昭56-113456公報には、印刷版の支持体の表面に、硬化性シリコンのようなインク反発性材料をインクジェット方式によって付着させることにより、印刷版を作製する製版方法が開示されている。

【0009】この方法により得られる印刷版は、支持体表面上に形成されたインク反発性材料が非画線部となる平凹版印刷版である。したがって、印刷される画像はシャドウ部またはリバース部の解像力に劣る。さらに、この方法では印刷版表面の大部分を占める非画線部全体にインク反発性材料を付着させる必要があるので大量のインクが必要であり、製版工程が遅延する。

【0010】特開平7-304278号公報、特開平8-324145号公報、特開平9-24599号公報には感脂性成分を含有する水性インクあるいは油性インクを用いたインクジェット方式で感脂性の画線部を形成する方法が開示されている。特許第2542500号明細書には、硬化性成分が、反応性希釈剤、光重合開始剤、溶剤、及び染料を含む油性インクをインクジェット法によって印刷版材上に付与して像を形成し、光照射により像部分を硬化させることを特徴とする製版方法が示されている。

【0011】これらの公報には、共通して常温で液体のインクが使用されているが、インクののにじみによる解像度の低下が問題になる。平版印刷版に使用される支持体表面は、親水性・保水性を良好にするべく砂目立て、陽極酸化、親水化などの種々の処理が行われる。それゆえ、該支持体表面に直接インクジェット方式によりにじみのない良好な画像を形成するには、表面張力の非常に高いインク組成物を用いる必要があるが、そういったインク組成物で形成された画線部上には、逆に印刷時インクが十分転写されず、結果として良好な印刷物が得られないという問題がある。

【0012】特開平9-58144号公報、特開平9-29926号公報には、室温付近では固体である疎水性材料を、加熱ヘッドで溶解することによりインク組成物として用いて、いわゆる溶融インクジェット方式により支持体上に画線部を形成する製版方法が開示されている。溶融インクは版上に吐出された時点で冷却固化するので、水性あるいは油性の液体インクを用いる場合に比較して、にじみの問題が回避されるという長所があり、検討が進められている。

【0013】しかし、一般に、この様な加熱溶解性疎水性材料は蠟状であり、室温で凝固後も硬度が十分でないで、得られる印刷版は耐刷力に劣る。前述の特開平9-29926号公報には耐刷性の改善のために光、電子線重合性組成物を含有することが好ましいとして、一般的な化合物群が示されているが、少なくとも電子線重合は装置が大掛かりなものとなり、構成が簡単なインクジェット法の適用の意味を減ずることになる。また、光重合を室温付近の固体中で行う場合は、重合効率が極めて

低く、その対策が課題になるが該公報では光重合の具体例が示されていない。該公報ではまた、加熱処理後に光、または電子線照射を行うプロセスをとるが、熱溶解性インクを印刷版上で再加熱した場合、インクの粘度低下によって拡散が生じ、結果として解像度の低い版を得ることになり好ましくはない。

【0014】光重合を製版用途以外の一般用途への適用を意図した溶融インクジェット記録の従来技術としては、特開平6-20024号公報、特開平7-186515号公報に見られるように、光重合性インク組成物と光重合開始剤を含有する、常温では固体のインクを記録体上に付着させた後に、光照射を行い、記録体に対する固体インクの定着性を向上させるインク組成物が開示されている。これらのインク組成物によっても、固体中での光重合効率の低さは免れず、紙などの記録体に対する定着性を改善する程度の効果はあるものの、印刷版としての耐久性を発揮するほどの効果が得られるものではなかった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、その目的は、工程の簡素化による大幅な製版コストの削減が可能なインクジェット方式によるダイレクト製版にあって、解像度、感脂性などの点では優れた特性を有するが、室温付近で固体の熱溶解性インクを用いたときの耐刷性が低いという問題を解消し、実用に十分なインクジェット記録用インク組成物、およびこれを用いた平版印刷版の製版方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、少なくとも熱溶解性ビヒクル材料、光重合組成物、光重合開始剤、増感剤を含有する常温で固体のインク組成物を熱溶解し、熱溶解状態で液滴を作り、該液滴を平版印刷用原版表面に付着させて画線部を形成し、次いで該画線部を光照射して硬化させ刷版とする、インクジェット記録を用いたダイレクト製版方法が提供される。

【0017】第二に、上記第一に記載したインクジェット記録を用いたダイレクト製版方法において、平版印刷用原版表面が、親水、保水処理が施されたアルミニウムからなることを特徴とするダイレクト製版方法が提供される。

【0018】第三に、上記第一に記載したインクジェット記録を用いたダイレクト製版方法において、平版印刷用原版が少なくとも酸化亜鉛あるいは酸化チタンを分散した樹脂層を表層とした原版であって、画線部を硬化した後に、該原版をエッチング処理により親水化して製版するものであることを特徴とするダイレクト製版方法が提供される。

【0019】第四に、上記第一に記載したインクジェット記録を用いたダイレクト製版方法において、平版印刷

用原版が少なくともシリコーンゴム表面を有し、水なし平版印刷に用いることを可能にしたことを特徴とするダイレクト製版方法が提供される。

【0020】第五に、少なくとも熱溶解性ビヒクル材料、光重合組成物、光重合開始剤、増感剤を含有する、常温で固体のインクジェット記録用インク組成物が提供される。

【0021】第六に、上記第五に記載したインクジェット記録用インク組成物において、光重合開始剤がチオキサントン誘導体からなり、増感剤が3級アミンであることを特徴とするインク組成物が提供される。

【0022】第七に、上記第五に記載したインクジェット記録用インク組成物において、熱溶解性ビヒクル材料の融点が50～120℃であることを特徴とするインク組成物が提供される。

【0023】第八に、上記第五に記載したインクジェット記録用インク組成物において、該光重合組成物の含有量が20～90重量%であることを特徴とするインク組成物が提供される。

【0024】第九に、上記第五に記載したインクジェット記録用インク組成物において、光重合組成物が、少なくとも有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物を含むことを特徴とするインク組成物が提供される。

【0025】上述のように本発明のインクジェット記録用インク組成物およびこれを用いるダイレクト製版方法においては、ダイレクト製版であるので工程が簡素化され、熱溶解インクジェット記録方式を採用することで、画線部のにじみのない解像度の高い版が得られ、光重合組成物を十分に光硬化させたことにより耐刷性の高い版を得ることが出来るインクジェット記録用インク組成物およびこれを用いるダイレクト製版方法が提供される。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明のインク組成物は溶解性ビヒクル材料、光重合組成物、光重合開始剤、増感剤を含有する。

【0027】溶解性ビヒクル材料としては、公知の溶解性で無色のビヒクル材料が用いられるが、その融点が50～120℃の範囲のものが採用される。ビヒクル材料の具体的な例としては、下記のものが挙げられる。：密ロウ、カルナウバ・ワックス、ライス・ワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラ・ワックス、ラノリン、モンタン・ワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィン・ワックス、マイクロクリスタリン・ワックス、ベトロラクタムなどの天然ワックス、ポリエチレン・ワックスおよびその誘導体

塩素化炭化水素、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトンベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸、等の有機酸；ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコ

サノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、9-ドデセン-1-オール、ミリスルアルコール、9-テトラセン-1-オール、9-ヘキサデセン-1-オール、9-エイコセン-1-オール、13-ドコセン-1-オール、ピネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタルアルコール、メシセリン、テラフタルアルコール、ヘキサンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレビネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコール等のアルコール類；ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ステアロン、ラウロン、ジアニソール等のケトン類；上記の酸類とグリセリン、ジエチレングリコール、エチレングリコール等のアルコール類とのエステル類；オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミリスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルスチアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N, N'-エチレンビスラウリン酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-エチレンビスベヘン酸アミド、N, N'-キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ブチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N, N'-ジステアリルテレフタル酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、フェナセチン、トルアミド、アセトアミド等のアミド類；p-トルエンスルホンアミド、N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、エチルベンゼンスルホンアミド、ブチルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド化合物；ビスフェノールA、p- α -ミルフェノール等のフェノール類；ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロール等のコレステロール脂肪酸エステル；ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ミリスチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトース等の

糖類脂肪酸エステル等；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル等のビニル系樹脂；塩化ビニル-ポリ酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体エラストマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の共重合体；エチルセルロース、セルロースアセテート等のセルロース系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、酸変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリビニルブチラル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等の熱可塑性樹脂；合成ゴム、塩化ゴム、天然ゴム、その他、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、石油系樹脂、フェノール系樹脂を挙げることができる。

【0028】これらの物質を適宜混合インク材料中に、通常10～80重量%程度の割合で含有される。この範囲の含有量以外では、溶融インクのインクジェット液滴の吐出安定性が損なわれる。

【0029】光重合組成物は、紫外線などの光で重合する光重合性モノマー、オリゴマー、ポリマー、コポリマーであるが、その具体例としては、多塩基酸と2価アルコールの結合で得られるエステルにアクリル酸またはメタアクリル酸を導入したポリエステルアクリレート、アルキレンオキサイドと多価アルコールの結合で得られるエーテルにアクリル酸またはメタアクリル酸を導入したポリエーテルアクリレート、エポキシ樹脂にアクリル酸またはメタアクリル酸を導入したエポキシアクリレート、ウレタン結合をもったウレタンアクリレート、アミノ樹脂アクリレート、アクリル樹脂アクリレート、アルキッド樹脂アクリレート、スビラン樹脂アクリレート、シリコン樹脂アクリレート、不飽和ポリエステルと前記光重合性モノマーの反応生成物およびワックス類と前記重合性モノマーの反応生成物等が用いられ、特に好ましいのはアクリル酸エステル種のオリゴマー、ポリマー、コポリマーである。また、光重合性組成物としては、スチレン、ジビニルベンゼン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のモノマーも溶融粘度の調整や架橋密度の向上のために使用でき、架橋密度を高めるためには、多官能のモノマーが好ましい。

【0030】更に、光重合組成物として有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物を含むインク組成物はシリコンゴムを表層とする平版印刷用版材を用いる製版方法に用いる場合に好適である。有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物はシリコンゴムとの接着性を

強める効果を有する。

【0031】有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物の具体例としては、 α 、 ω -ビス（3-アミノプロピル）ヘキサジメチルシロキサン/グリシジルメタアクリレート/メチルグリシジルエーテル=1/3/1mol比付加反応物、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルメチジシロキサン/グリシジルメタアクリレート/メチルグリシジルエーテル=1/3/1mol比付加反応物、ビス（アミノプロピルジメチルシリル）ベンゼン/グリシジルメタアクリレート=1/4mol比付加反応物などが挙げられる。

【0032】このような光重合組成物は、インク材料中に、通常20～90重量%程度の割合で含有される。光重合組成物の含有量が20重量%未満の場合は、光硬化後の画線部皮膜の強度が不足して耐刷性が劣るものであり、90重量%をこえるとインクジェット滴の吐出安定性が損なわれる。

【0033】また、光重合開始剤としてはベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、チオキサントン誘導体、p-ジアルキルアミノ安息香酸等が一般的に知られている。増感剤は、単独では光照射によって活性化しないが、光重合開始剤と一緒に使用すると光重合開始剤単独で用いた場合よりも効果があるもので、一般にアミン類が用いられる。アミン類の添加により硬化速度が速くなるのは、第一に水素引き抜き作用により、光重合開始剤に水素を供給するためであり、第二に、生成ラジカルは大気中の酸素分子と結合して反応性が悪くなるのに対して、アミンは組成中に溶け込んでいる酸素を還元する作用があるためである。

【0034】本発明においては、光重合開始剤としてチオキサントンを選択し、増感剤として3級アミンを組み合わせた開始剤種が室温付近の固体中で光重合を行う場合に有効であることを見出した。チオキサントンと3級アミンの含有量は合わせて0.1～30重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満では十分な光硬化が得られず、耐刷性の劣る版になる。30重量%を超えると、熱溶解性ビヒクル材料、光重合組成物の総量が低下し、光重合組成物の含有量が低くなる場合は、前述した問題が現れ、熱溶解性ビヒクル材料の含有量が少ない場合は、吐出安定性が低下する。

【0035】チオキサントン誘導体の更に具体的な例としては、クロロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等が挙げられる。3級アミンは、トリエチルアミン、4,4-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、エチルp-ジメチルアミノベンゾエート等が具体的に挙げられる。

【0036】このようなインク組成物には、その他必要に応じて、色材、連鎖移動剤、熱重合禁止剤、酸化防止

剤、界面活性剤、防腐剤、防錆剤、難燃化剤等が用いられる。色材は製版には必須成分ではないが、画線部の視認性を高めるために一般的に用いられるものであり、耐熱性があり、硬化性を阻害しないものであれば使用することができる。

【0037】染料の具体例としては、

〈黒染料〉ニグロシン、C. I. ソルベントブラック3、C. I. ソルベントブラック5、C. I. ソルベントブラック7、C. I. ソルベントブラック22、C. I. ソルベントブラック23、Vali Fast Black 3804 (オリエント化学社)、Vali Fast Black 1802 (オリエント化学社)、Orient Oil Black BW (オリエント化学社)；

〈イエロー染料〉C. I. ソルベントイエロー2、C. I. ソルベントイエロー6、C. I. ソルベントイエロー14、C. I. ソルベントイエロー15、ソルベントイエロー19、C. I. ソルベントイエロー21、C. I. ソルベントイエロー61、C. I. ソルベントイエロー80、Soldan Yellow GRN (中外)、Aizen Spilon Yellow GRH Special (保土ヶ谷化学)；

〈マゼンタ染料〉C. I. ソルベントレッド3、C. I. ソルベントレッド8、C. I. ソルベントレッド24、C. I. ソルベントレッド25、C. I. ソルベントレッド49、C. I. ソルベントレッド81、C. I. ソルベントレッド82、C. I. ソルベントレッド83、C. I. ソルベントレッド84、C. I. ソルベントレッド109、C. I. ソルベントレッド121、Orient Oil Scarlet 308 (オリエント化学社)、Aizen Spilon Red GEH (保土ヶ谷化学)、Orient Oil Pink OP (オリエント化学社)；

〈シアン染料〉C. I. ソルベントブルー11、C. I. ソルベントブルー12、C. I. ソルベントブルー25、C. I. ソルベントブルー35、ソルベントブルー36、C. I. ソルベントブルー55、C. I. ソルベントブルー73、Aizen Spilon Blue GNH (保土ヶ谷化学)、Diaresin Blue H (三菱化成)、Diaresin Blue J (三菱化成)、等が挙げられる。

【0038】本発明に用いることのできる顔料に関しては、有機顔料としてアゾ系、フタロシアニン系、アンスラキノン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、イソインドレノン系、アニリン・ブラック、アゾメチンアゾ系、レーキ顔料、カーボン・ブラック等、より具体的には、ベンジジンイエロー、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンオレンジ2G、ウオッチング

レッド、ピグメントスカーレット3B、ブリリアントカーミン6B、ローダミンBレーキ、アリザリンレーキ、アリザリンレーキローズ、パーマネントレッドAG、フタロシアニンブルー、メチルバイオレットレーキなどが挙げられる。

【0039】また、本発明のインク組成物には、酸化防止剤として例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、3-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピルエステル等のモノフェノール系化合物；2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等のビスフェノール系化合物；1, 1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール)ブタン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)-酪酸]グリコールエステル、DL- α -トコフェロール等の分子量の大きなフェノール系化合物；ジラウリルチオプロピオネート、ジミリスチリルチオジプロピオネート等の硫黄系化合物；トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、4, 4'-*o*-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト等のリン系化合物を添加することができる。

【0040】次に、本発明の製版方法について説明する。本発明に好ましく用いられる平版印刷用原版としては、該平版印刷用原版表面が、親水、保水処理が施されたアルミニウムからなるものが好ましく用いられる。アルミニウムは他の支持部材に積層されても良いし、それ自体が支持体を兼ねてもよい。親水性、保水性を高めるために、ボール研磨、ブラシ研磨のような機械的方法、酸を含む溶液でエッチングする化学的方法、電解によりエッチングする電気化学的方法のような公知の適当な方法を用いて砂目立て処理を行い、その上に、陽極酸化処理、ケイ酸ソーダ処理などを行うことが好ましい。

【0041】この原版を用いた場合の製版方法としては、溶融インクジェット法によって平版印刷用原版の該表面上に本発明のインク組成物を溶融してその液滴を付着させて画線部を形成する。画線部は光照射によって硬化されて、印刷インク受容性であって耐刷性を付与された皮膜となる。非画線部は親水化処理がなされているの

で、そのまま印刷に用いることができる。溶融インクジェット記録方式ではこのように金属支持体上に直接画線部を形成することが可能である。水溶性インクあるいは溶剤系インクを用いるインクジェット記録方式では金属支持体上に液体吸収性の表層を設けて、画線部のにじみを防止する必要があるのに比べて、溶融インクジェット記録方式は上記のようなシンプルな構成を取ることができ、製版コストの大幅な削減が可能になった。

【0042】本発明における他の平版印刷用原版としては、酸化亜鉛あるいは酸化チタンを分散した樹脂層を表層とした原版がある。この原版は酸化亜鉛を分散したものは酸化亜鉛マスター（あるいはピンクマスター）、酸化チタンを用いたものはチタンマスターと呼ばれ、オフセット印刷用マスターとして市販されているものである。

【0043】この原版を用いた場合の製版方法としては、溶融インクジェット法によって平版印刷用原版の該表層上に本発明のインク組成物を溶融してその液滴を付着させて画線部を形成する。画線部は光照射によって硬化されて、印刷インキ受容性であって耐刷性を付与された皮膜となる。非画線部は印刷工程での湿し水の受容性を付与するために、エッチング処理により親水化して製版するものである。本発明のインク組成物は該マスターの樹脂層との接着性が良好で、インク組成物の光硬化による皮膜強度の向上とともに耐刷性は高い耐刷性を得ることが出来る。

【0044】本発明における他の平版印刷用原版としては、該平版印刷用原版が少なくともシリコンゴム表層を有したものである。この原版は水なし平版印刷における印刷インキ剥離性に相当する特性を有するので、印刷インキ受容性の画線部を直接付与できれば、そのまま水なし平版に利用できる。この原版を用いた場合の製版方法としては、溶融インクジェット法によって平版印刷用原版の該表層上に本発明のインク組成物を溶融してその液滴を付着させて画線部を形成する。画線部は光照射に

よって硬化されて、印刷インキ受容性を有し、耐刷性に優れた皮膜となる。非画線部はシリコンゴムの特性に由来する印刷インキ剥離性を有しているため、そのまま版材として使用できる。

【0045】ここでいう印刷インキ剥離性とは、印刷機のインキングローラーによって版面に水なし平版インキを供給した時に、水なし平版インキとシリコンゴム層の界面にのみ生じるインキビヒクルの境界液膜で剥離が生じ、版面の非画線部にはインキが付着しないことを指す。なお、前述のように、該光重合組成物として有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物を含むインク組成物がシリコンゴムを表層とする平版印刷用版材を用いる製版方法に好ましく用いられる。このインク組成物の場合は画線部のシリコンゴムに対する密着性が他の光重合組成物よりも優れるためである。

【0046】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

紫外線カット下で下記インク組成物1の混合物を120℃にて溶融攪拌し、熟時処理を行い、ホットメルトインク組成物を得た。平版用原版には砂目立て処理、陽極酸化処理を行い親水化したアルミニウム板を用いた。公知の圧電素子を用いたオンディマンド型のインクジェット・プリンターのヘッドを110℃になるように加熱し、上記のインクをヘッドに充填して該平版用原版表面に印字を行った。このとき、溶融インクの吐出性は良好であった。ついでこの画像に紫外線（キセノンランプ：500W）を1分間照射した。得られたオフセット印刷版を用いて、オフセット印刷機（リョービ2800CD、リョービ（株）製）を用いて印刷したところ、本発明の製版法による平版はインキの着肉性に優れ、得られた印刷物は網点再現性が良好で、約1万枚の印刷後も印刷画像の乱れはまったく生じなかった。

【0047】

インク組成物1

C. I. ソルベントブラック7	1.5wt%
C. I. ソルベントブラック3	1.0wt%
ステアリン酸コレステロール（融点88℃）	27.5wt%
パルミチン酸コレステロール（融点86℃）	16.5wt%
ミリスチン酸コレステロール（融点84℃）	11.0wt%
硬質ラノリン・ワックス（融点50～55℃）	5.4wt%
ペンタエリスリトールトリアクリレート	30.0wt%
2-クロロチオキサントン	3.7wt%
エチルp-ジメチルアミノベンゾエート	3.3wt%
トリフェニルホスファイト	0.1wt%

【0048】実施例2

実施例1のインク組成物を下記のインク組成物2に変えた他は実施例1と同様にして製版、印刷したところ、製

版時の溶融インクの吐出性は良好で、平版はインキの着肉性に優れ、得られた印刷物は網点再現性が良好で、約1万枚の印刷後も印刷画像の乱れはまったく生じなかつ

た。

【0049】

インク組成物2

C. I. ソルベントブルー11	1.5wt%
C. I. ソルベントブルー35	1.0wt%
パラフィンワックス (融点60℃)	20.8wt%
カルナバワックス (融点78℃)	41.6wt%
エチレン・酢酸ビニル共重合体	3.0wt%
トリメチロールプロパントリアクリレート	25.0wt%
2-クロロチオキサントン	3.7wt%
エチルp-ジメチルアミノベンゾエート	3.3wt%
トリフェニルホスファイト	0.1wt%

【0050】比較例1

実施例1のインク組成物からペンタエリスリトールトリアクリレート、2-クロロチオキサントン、およびエチルp-ジメチルアミノベンゾエートを除き、その減量分を脂肪酸コレステロールおよび硬質ラノリンの増量で補った下記の比較インク組成物1に変更したほかは、実施

例1と同様にして製版、印刷したところ、製版時の溶融インクの吐出性は良好で、版の着肉性に優れ、得られた印刷物は1000枚印刷後までの網点再現性は良好であったが、5000枚印刷後には印刷画像の乱れが生じた。

【0051】

比較インク組成物1

C. I. ソルベントブラック7	1.5wt%
C. I. ソルベントブラック3	1.0wt%
ステアリン酸コレステロール (融点88℃)	44.3wt%
パルミチン酸コレステロール (融点86℃)	26.6wt%
ミリスチン酸コレステロール (融点84℃)	17.7wt%
硬質ラノリン・ワックス	8.8wt%
トリフェニルホスファイト	0.1wt%

【0052】比較例2

実施例1のインク組成物の2-クロロチオキサントン／エチルp-ジメチルアミノベンゾエートをミヒラーズケトン／ベンゾフェノンに代えた比較インク組成物2に変更したほかは実施例1と同様にして製版、印刷したところ、製版時の溶融インクの吐出性は良好で、版の着肉性に優れ、得られた印刷物は5000枚印刷後までの網点再現性は良好であったが、10000枚印刷後には印刷画像の乱れが生じた。

ろ、製版時の溶融インクの吐出性は良好で、版の着肉性に優れ、得られた印刷物は5000枚印刷後までの網点再現性は良好であったが、10000枚印刷後には印刷画像の乱れが生じた。

【0053】

比較インク組成物2

C. I. ソルベントブラック7	1.5wt%
C. I. ソルベントブラック3	1.0wt%
ステアリン酸コレステロール (融点88℃)	27.5wt%
パルミチン酸コレステロール (融点86℃)	16.5wt%
ミリスチン酸コレステロール (融点84℃)	11.0wt%
硬質ラノリン・ワックス	5.4wt%
ペンタエリスリトールアクリレート	30.0wt%
ミヒラーズケトン	4.2wt%
ベンゾフェノン	2.8wt%
トリフェニルホスファイト	0.1wt%

【0054】比較例3

実施例1のインク組成物の溶融性ビヒクル材料であるステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミリスチン酸コレステロールを除き、セバシン酸およびα-ヒドロキシステアリン酸に代えた比較インク組成物3の混合物を150℃にて溶解攪拌し、熱

時処理を行い、ホットメルインク組成物を得た。インクジェット・プリンターのヘッドを140℃まで高めたが溶融粘度が高く溶融インクの吐出性に劣るものであった。

【0055】

比較インク組成物3

C. I. ソルベントブラック7	1.5wt%
C. I. ソルベントブラック3	1.0wt%

セバシン酸（融点135℃）	60.4wt%
ペンタエリスリトールアクリレート	30.0wt%
2-クロロチオキサントン	3.7wt%
エチルp-ジメチルアミノベンゾエート	3.3wt%
トリフェニルホスファイト	0.1wt%

【0056】比較例4

実施例2の光重合組成物であるものを10wt%に変更し、その減量分を脂肪酸コレステロールの増量で補った下記の比較インク組成物4に変更したほかは、実施例2と同様にして製版、印刷したところ、製版時の溶融イン

クの吐出性は良好で、版の着肉性に優れ、得られた印刷物は3000枚印刷後までの網点再現性は良好であったが、5000枚印刷後には網点再現性がやや低下し、10000枚印刷後には印刷画像の乱れが生じた。

【0057】

比較インク組成物4

C. I. ソルベントブルー11	1.5wt%
C. I. ソルベントブルー35	1.0wt%
パラフィンワックス（融点60℃）	25.8wt%
カルナバワックス（融点78℃）	51.6wt%
エチレン・酢酸ビニル共重合体	3.0wt%
トリメチロールアロバントリアクリレート	10.0wt%
2-クロロチオキサントン	3.7wt%
エチルp-ジメチルアミノベンゾエート	3.3wt%
トリフェニルホスファイト	0.1wt%

【0058】実施例3

平版印刷用原版を市販の酸化亜鉛マスターとして入手の容易な富士写真フィルム製オフセットマスターに変えた他は、実施例1と同様にして印字処理と紫外線照射を行った。次いで、非画線部の親水化処理として富士フィルム（株）製不感脂化液：ELP-EXを蒸留水で2倍に希釈した水溶液を用いて、エッチングマシンに1回通した後、緩衝剤を用いてpH11.0に調整した水溶液中に30秒間浸漬した。次に、これらの版をハマダ印刷機械（株）製ハマダスター800SX型を用いて印刷したところ、本発明の製版法による平版から得られた印刷物は細線や文字のつぶれがなく、地汚れの発生も見られない鮮明な画像の印刷画質の印刷物が5000～6000枚得られた。

【0059】実施例4

ゴム層組成：

エポキシ樹脂（シェル石油 エピコート1007）	50部
ポリアミド樹脂（三洋化成、POLYIMIDE）	50部

シリコンゴム層組成：

ポリジメチルシロキサン（Mw80000）	100部
メチルトリアセトキシシラン	5部
酢酸ジブチルスズ	0.2部

【0061】実施例5

インク組成物として有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物を含む下記のインク組成物3に変えた他は実施例4と同様にして印字処理、紫外線照射および水なし平版印刷を行ったところ、製版時の溶融インクの吐出性は良好で、紫外線照射後の画線部インクは原版のシリコ

インク組成物3

C. I. ソルベントブラック7	1.5wt%
------------------	--------

水なし平版印刷用の原版として、下記構成の原版を用意した。平版印刷用原版を本実施例のものに変えた他は実施例1と同様にして、印字処理を紫外線照射を行った。得られた水なし平版印刷版を用いて、水なし平版インキ（トーヨーキングハイエコー墨 東洋インキ製）を使用して水なし平版印刷機を用いて印刷したところ、本発明の製版法による水なし平版から得られた印刷物は網点再現性が良好で、5000枚印刷後も印刷画像の乱れはまったく生じなかった。

【0060】水なし平版原版の作成

版はアルミ基板の上に下記組成のゴム層を5ミクロン厚で塗布し、さらに下記のシリコンゴム層を積層塗布し、150℃で1分間加熱硬化させたものを水なし平版原版とした。

ンゴム層との密着性も良好で、版の着肉性にも優れ、本発明の製版法による水なし平版から得られた印刷物は網点再現性が良好で、10000枚印刷後も印刷画像の乱れはまったく生じなかった。

【0062】

C. I. ソルベントブラック3	1.0wt%
ステアリン酸コレステロール (融点88℃)	27.5wt%
パルミチン酸コレステロール (融点86℃)	16.5wt%
ミリスチン酸コレステロール (融点84℃)	11.0wt%
硬質ラノリン・ワックス (融点50~55℃)	5.4wt%
α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ヘキサジメチルシロキサン/グリシジル	
メタアクリレート/メチルグリシジルエーテル	
=3/5/2mol比付加反応物	3wt%
ペンタエリスリトールトリアクリレート	27.0wt%
2-クロロチオキサントン	3.7wt%
エチルp-ジメチルアミノベンゾエート	3.3wt%
トリフェニルホスファイト	0.1wt%

【0063】

【発明の効果】以上のように、上記第一に記載した構成（請求項1）によれば、少なくとも熱溶融性ビヒクル材料、光重合組成物、光重合開始剤、増感剤を含有する常温で固体のインク組成物を用いて熱溶融インクジェット法によって画線部をダイレクトに形成し、次いで該画線部を光照射して、硬化させることによって、液体インクを用いるインクジェット製版法に比べてにじみによる解像度の低下がなく、他の構成の熱溶融インクジェット法に比べて耐刷性が大幅に改善した刷版を得ることができた。

【0064】上記第二に記載した構成（請求項2）によれば、上記第一の構成の平版印刷用原版に親水、保水処理が施されたアルミニウムを用いることで、簡易な構成の原版であってもにじみによる解像度の低下のない耐刷性に優れた刷版を得ることができ、製版コストを大幅に削減することが可能になった。

【0065】上記第三に記載した構成（請求項3）によれば、上記第一の構成の平版印刷用原版に酸化亜鉛あるいは酸化チタンを分散した樹脂層を表層とした原版を用いることで、軽印刷あるいは事務用印刷の分野において安価に入手可能な原版上にデジタルデータからダイレクトに製版が可能になり、製版品質、耐刷性とも十分実用に値する製版が可能になった。

【0066】上記第四に記載した構成（請求項4）によれば、上記第一の構成の平版印刷用原版にシリコーンゴム表層を有した原版を使用できるようになり、得られた刷版は良好な網点再現性と耐刷性を示し、商業印刷の分野で広く使われている水なし平版印刷に簡易な構成でのダイレクト刷版が可能になった。

【0067】上記第五に記載した構成（請求項5）によれば、熱溶融インクジェット法と光照射による画線部を硬化させるダイレクト製版に用いるインクジェット記録用インク組成物を少なくとも熱溶融性ビヒクル材料、光重合組成物、光重合開始剤、増感剤を含有する常温で固体のインク組成物とすることで、にじみによる解像度の

低下がなく、耐刷性が大幅に改善した画線部を得ることができた。

【0068】上記第六に記載した構成（請求項6）によれば、上記第五の構成のインクジェット記録用インク組成物において、光重合開始剤にチオキサントン誘導体を用い、増感剤に3級アミンを使用することで、他の光重合開始剤系に比べて固体中での光重合効率を高めることができ、ダイレクト製版に使用した際に実用上十分な耐刷性を有する刷版を得ることができた。

【0069】上記第七に記載した構成（請求項7）によれば、上記第五の構成のインクジェット記録用インク組成物において、熱溶融性ビヒクル材料の融点を50~120℃の範囲に特定することで、熱溶融インクジェット方式を利用した製版方式での溶融インクの吐出性を高めることができた。

【0070】上記第八に記載した構成（請求項8）によれば、光重合組成物の含有量を20~90重量%の範囲に特定することで、ダイレクト製版に使用した際にさらに優れた耐刷性を有する刷版を得ることができた。

【0071】上記第九に記載した構成（請求項9）によれば、上記第五の構成のインクジェット記録用インク組成物において、該光重合組成物に少なくとも有機シリル基を有したエチレン性不飽和化合物を含むことで、シリコーンゴム表層を有した平版印刷用原版を使用した際に画線部とシリコーンゴム層の接着性を高めることができ、水なし平版印刷用刷版の耐刷性を特に優れたものにできた。

【0072】上述のように本発明のインクジェット記録用インク組成物およびこれを用いるダイレクト製版方法においては、ダイレクト製版であるので工程が簡素化され、熱溶融インクジェット記録方式を採用することで、画線部のにじみのない解像度の高い版が得られ、光重合組成物を十分に光硬化させたことにより耐刷性の高い版を得ることが出来るインクジェット記録用インク組成物およびこれを用いるダイレクト製版方法を得ることが出来る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

FI

B41N 1/08

B41J 3/04

103S

(72)発明者 金子 哲也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 村上 格二

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内